

Ti-Zr-Ni 单相准晶合金的室温力学性能研究^{*}

羌建兵¹⁾ 于志伟²⁾ 黄火根¹⁾ 姜楠¹⁾ 董闯^{1)B)}

¹⁾ 大连理工大学材料工程系, 大连 116024)

²⁾ 大连海事大学金属材料工艺研究所, 大连 116024)

³⁾ 大连理工大学三束表面改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2003 年 10 月 13 日收到, 2004 年 8 月 2 日收到修改稿)

以 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 合金为研究对象, 用铜模吸铸法制备出直径为 3 mm 的致密单相准晶棒, 通过维氏显微硬度测定和单向压缩实验方法研究了该合金的室温力学性能. 结果表明 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 准晶具有良好的弹性变形能力, 室温弹性应变可达 1.25%. 同时, 它具有相对高的室温硬度(约 5.5 GPa), 是普通 Ti 合金的 1.5 倍. $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 准晶具有低杨氏模量(约 43 GPa)和高 Poisson 比(约 0.48)特性, 室温单向压缩时主要发生弹性变形, 断裂方式为解理断裂, 属脆性断裂, 其断裂强度为 542 MPa.

关键词: 准晶, Ti-Zr-Ni 合金, 解理断裂

PACC: 8170

1. 引 言

准晶是具有长程准周期性平移序和非晶体学旋转对称的固态有序相. 自 1984 年首例准晶被发现^[1]以来, 准晶性能一直受到材料和固体物理学家的关注. 人们已发现准晶材料的一些独特性能, 如高硬度、低表面能和优良的储氢特性等, 认识到准晶材料的应用潜力, 某些准晶材料已得到实际应用^[2].

就力学性能而言, 准晶与普通金属间化合物材料相近, 室温下硬而脆, 其室温变形量一般都小于 1%. 已有的准晶力学性能研究大多集中在 Al 基和 Zn 基准晶上^[3], 由于样品制备困难和质量问题(常存在大量无序结构)^[4], Ti(Zr)基准晶的力学性能研究很少. 目前, 仅 Foster 等^[5]用超声波法对比了 Ti-Zr-Ni 准晶及其 1/1 晶体类似相的弹性模量, 而文献 [6, 7] 用高压法获得了 Ti-Zr-Ni 准晶粉末的力学参数(如剪切模量和泊松比等). 最近, 我们用硬度和压缩试验法研究了 Ti-Zr-Ni 准晶基复合材料的室温力学行为^[8]. 本文将采用 HX-1 型显微硬度仪和 MTS-810 型材料试验机对 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 单相准晶合金的室温力学性能进行研究.

2. 实验方法

三元准晶形成的成分判据表明: 三元准晶的理想成分位于准晶等电子浓度线和准晶变电子浓度线的交点附近^[9, 10]. 据此, 我们确定出 Ti-Zr-Ni 准晶的理想成分为 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ ^[11, 12]. 以 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 为名义成分, 用高纯度原料 Ti, Zr, Ni (纯度高于 99%) 在非自耗真空电弧炉中配制母合金铸锭, 在自制分体式水冷铜模吸铸设备中制备直径为 3 mm 圆柱状样品. 用 Shimadzu XRD-6000 x 射线衍射(XRD)仪(CuK α 辐射)测定合金样品两端的相组成. 同时, 在 JEM-100CX II 型透射电子显微镜(TEM)上进行微结构分析. 薄膜样品用双喷减薄法制备, 电解液为 HClO₄-C₂H₅O₆ 溶液(体积比为 1:8).

在 HX-1 型维氏显微硬度仪上进行显微硬度测试, 用光学显微镜观察显微硬度压痕. 磨制压缩试验样品, 样品最终尺寸为 $\phi 3.08$ mm \times 11.74 mm, 外观如图 1 所示. 在 MTS-810 通用材料强度试验机上完成单向压缩实验, 应变速率固定为 3×10^{-4} s⁻¹. 用扫描电子显微镜(SEM)分析压缩断口形貌.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50271012)资助的课题.

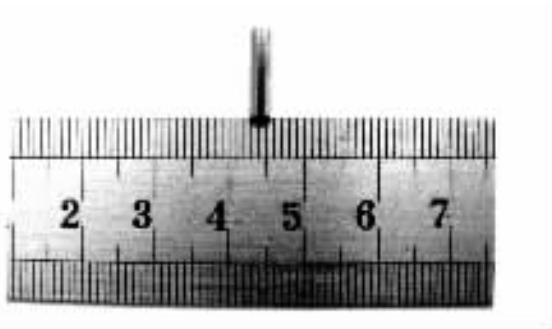


图 1 Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 准晶合金压缩试样的外观形貌

3. 结果及讨论

3.1. Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 合金的组织与显微硬度

图 2 是 Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 合金柱状样品两端的 XRD 谱. 它们都可用二十面体准晶 Cahn 指数法^[13] 完全标定, 该准晶的准点阵参数值为 $a_R = 0.520$ nm. XRD 没有探测到其他相的存在, 表明形成了单相的准晶合金. TEM 研究结果证实了上述相结构特征. 图 3 是 Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 合金的明场像和选区电子衍射花样. 电子衍射结果表明该相为简单型二十面体准晶. 明场像中, Ti-Zr-Ni 准晶呈现斑点状衬度, 倾转样品时衬度无明显变化. 最近, Hono 研究小组用 TEM 研究

Ti₂₄Zr₃₆Be₄₀ 单相非晶合金薄膜(电解抛光制得)时也观察到类似衬度^[14], 他们认为这种衬度是样品电解抛光时过电流造成的, 其本质原因有待进一步研究. TEM 观察到的准晶相晶粒大小在微米量级, 也没有发现其他相的存在.

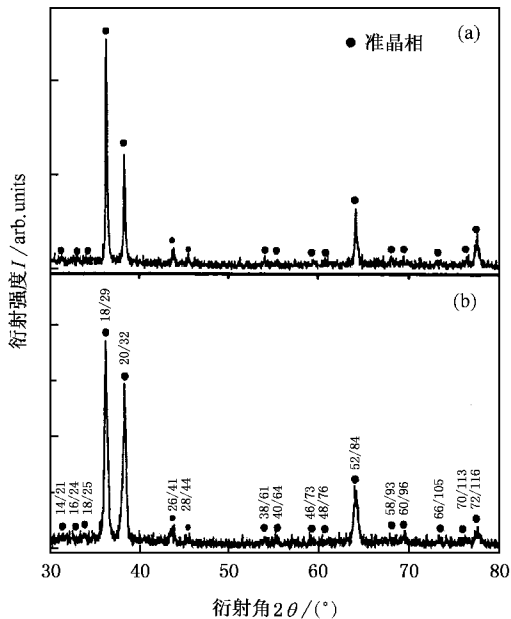


图 2 Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 准晶压缩试样的 XRD 谱 (a) 顶端 (b) 底端, (与图 1 相对应, Cahn 指数法^[13] 标定)

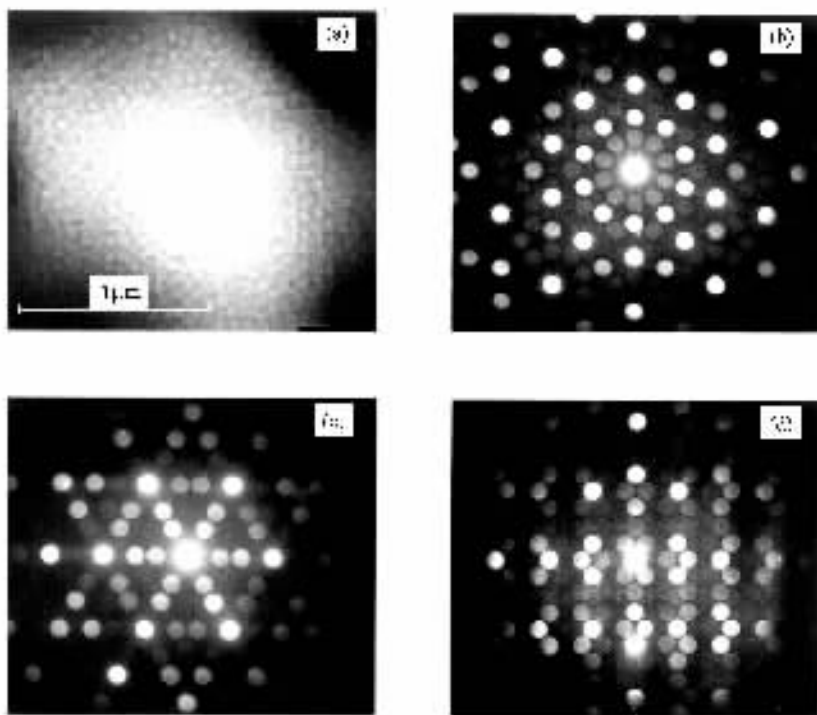


图 3 Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 准晶样品的明场像与选区电子衍射花样 (a) 明场像 (b) — (d) 选区电子衍射花样



压痕试验法是研究脆性材料力学性能的有效方法. 由于准晶具有高的室温脆性且其中常出现组织疏松, 已有的准晶室温力学性能大都是通过硬度压痕实验获得的^[3,45]. 一般而言, 对于 Al 基准晶, 在较小(不大于 0.25 N)载荷下维氏显微硬度压痕为完整的四方锥形, 周边无裂纹发生; 当载荷达到或超过 0.49 N 时, 压痕的边角处就出现裂纹或迸裂^[16]. 我们用 0.196, 0.49, 0.98 和 1.96 N 四种载荷对 Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 准晶进行了维氏显微硬度压痕试验, 结果发现, 即使在 1.96 N 载荷下样品表面上的显微硬度压痕依然清晰、规则而完整, 压痕周围无任何裂纹痕迹发生, 表明维氏显微硬度测试条件下 Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 准晶的室温塑性大大优于 Al 基准晶. 图 4 是不同载荷下 Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 准晶合金的维氏硬度压痕形貌(图 4(a)) 和硬度值(图 4(b)). 虽然 Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 准晶显微硬度的测量值随载荷不同而有所波动, 但其平均硬度约为 5.50 GPa, 与 Ti(Zr) 基非晶合金相近^[17], 是普通 Ti 合金硬度值的 1.5 倍^[18]. 同时, 图 4(a) 也表明: 吸铸法制得的 Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 准晶合金质地致密, 其中无组织疏松和孔洞发生.

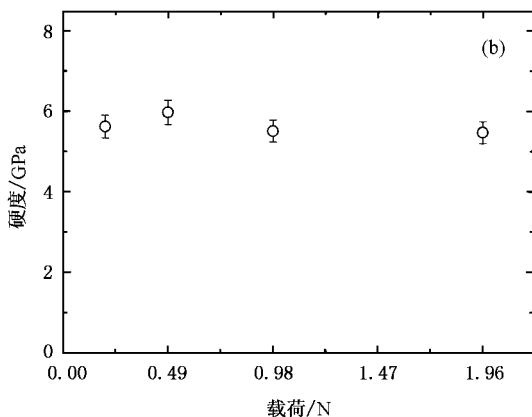
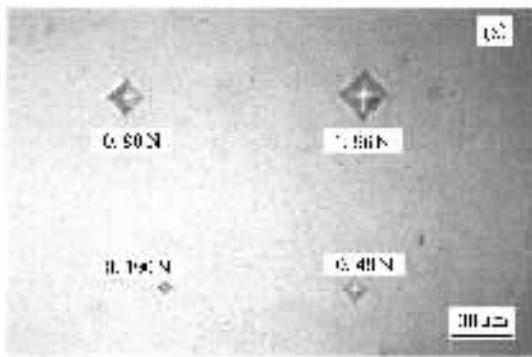


图 4 不同载荷下 Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 准晶样品的维氏硬度压痕形貌(a) 和硬度值(b)

3.2. 压缩曲线及断口形貌

图 5 是单向压缩时(应变速率恒为 $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 准晶合金的真应力-应变曲线. 由于准晶样品原因, 实验时难以完全满足单向压缩试验的各项规范, 造成真应力-应变曲线在开始阶段出现了一段附加应变, 且 Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 准晶合金弹性变形阶段的应力-应变曲线也偏离了理想的线性关系. 但是, 从图 5 可以看出样品断裂前主要经历了弹性变形阶段, 无明显塑性变形发生. 根据该真应力-应变曲线, 我们可初步得到 Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 准晶的杨氏模量、弹性应变和断裂强度分别为 43 GPa, 1.25% 和 542 MPa.

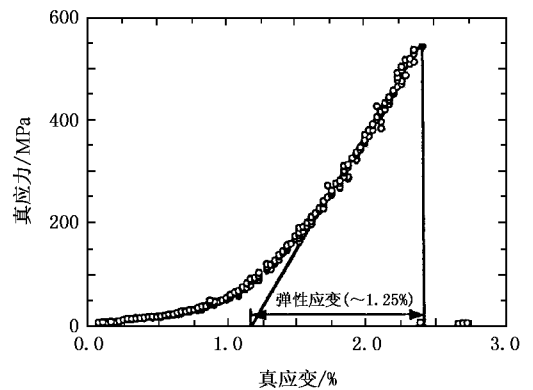


图 5 Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 准晶合金的室温单向压缩真应力-应变曲线

与其他准晶^[3]相比, Ti-Zr-Ni 准晶的杨氏模量较小. Ponkratz 等^[6,7]曾用高压 x 射线法测得 Ti-Zr-Ni 准晶粉末的体弹性模量和剪切模量分别为 166 ± 13 和 7 ± 3.5 GPa, 并指出 Ti-Zr-Ni 准晶具有高 Poisson 比(约 0.48 ± 0.015) 特性. 根据他们的结果, 利用体弹性模量 B 和杨氏模量 E 间的关系

$$B = E(1 - 2\nu),$$

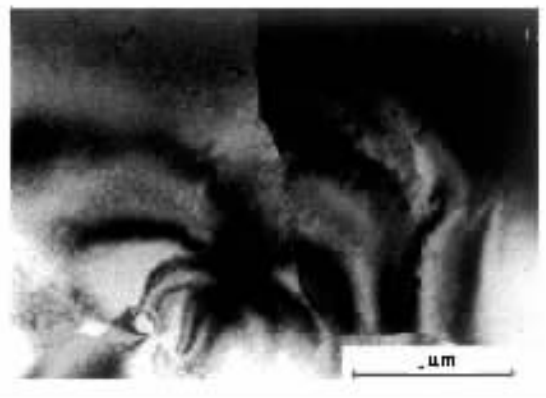


图 6 Ti₄₀Zr₄₀Ni₂₀ 准晶薄膜样品明场像中由于弹性变形而形成的等倾条纹

可计算得到 Ti-Zr-Ni 准晶的杨氏模量值应在 5—38 GPa 之间, 与我们的实验值接近. 这里 ν 为 Poisson 比. 低杨氏模量和高 Poisson 比可视为 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶的力学特征.

与 Ti(Zr) 基块体非晶合金相似^[17], Ti-Zr-Ni 准晶表现出良好的弹性变形能力. 图 5 表明, 常温下 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶合金的弹性应变可达到 1.25%. 在磨制准晶合金的 TEM 薄膜时样品时常碎裂, 而 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶薄膜却能发生弹性卷曲, 可在明场像中产生鲜明的等倾条纹, 如图 6 所示. 这是 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶良好弹性变形能力的具体表现.

虽然, Ti-Zr-Ni 准晶表现出较高的硬度, 但其强度并不如常规 Ti 合金. 图 5 表明, 在 542 MPa 应力下



图 7 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶室温压缩断口的 SEM 形貌 (a) 河流花样(箭头所指为裂纹扩展方向), (b) 解理台阶及刻面

4. 结 论

- 1) 在 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 成分点处, 可用铜模吸铸法制备出直径为 3 mm 的致密高质量圆柱状单相准晶样品.
- 2) $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶具有良好的弹性变形能力, 室

$\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶样品就发生了劈裂, 断裂面和加载方向的夹角一般小于 15° , 且无明显塑性变形发生, 属脆性断裂. 图 7 是 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶合金的断口形貌, 具有明显的河流状花样特征, 为解理断裂的典型形貌. 对于传统晶体, 借助位错理论就能对它们的断裂行为作出合理解释. 虽然准晶体中也存在位错^[19], 但由于准晶结构的特殊性(准周期结构), 其室温下的变形和断裂行为相对较为复杂^[3]. 最近, Wollgarten 等^[20]提出“碎晶”模型来解释 Al-Pd-Mn 准晶室温压痕的形成, 文献 [21, 22] 也从理论上探讨了准晶中的裂纹扩展问题, 但准晶室温下的变形和断裂机理仍无定论. 有关 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶合金室温断裂行为的解释工作有待进一步开展.

温弹性应变可达 1.25%. 同时, 它具有相对高的室温硬度(约 5.5 GPa), 是普通 Ti 合金的 1.5 倍.

- 3) $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶具有低杨氏模量(约 43 GPa)和高 Poisson 比(约 0.48)特性. 室温单向压缩时主要发生弹性变形, 断裂方式为解理断裂, 属脆性断裂, 断裂强度为 542 MPa.

[1] Shechtman D, Blech I, Gratias D *et al* 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 1951
 [2] Dubois J M 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **294—296** 4
 [3] Takeuchi S 1999 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **553** 283
 [4] Kelton K F, Kim W J, Stroud R M 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 3230
 [5] Foster K, Leisure R G, Shaklee J B *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **61** 241
 [6] Ponkratz U, Nicula R, Jianu A *et al* 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 8071
 [7] Ponkratz U, Nicula R, Jianu A *et al* 2001 *Ferroelectrics* **250** 269

[8] Qiang J B, Wang Y M, Yuan L J *et al* 2004 *Acta Metall. Sin.* **40** 62 (in Chinese) [羌建兵、王英敏、袁力江等 2004 金属学报 **40** 62]
 [9] Qiang J B, Wang D H, Bao C M *et al* 2001 *J. Mater. Res.* **16** 2653
 [10] Wang Y M, Qiang J B, Wong C H *et al* 2003 *J. Mater. Res.* **18** 642
 [11] Qiang J B, Wang Y M, Wang D H *et al* 2003 *Phil. Mag. Lett.* **83** 467
 [12] Qiang J B, Wang Y M, Wang D H *et al* 2004 *J Non-Cryst. Sol.* **334—335** 223

- [13] Cahn J W , Shechtman D , Gratias D 1986 *J. Mater. Res.* **1** 13
- [14] Nagahama D , Ohkubo T , Hono K 2003 *Scripta Metallurg.* **49** 729
- [15] Bresson L 1994 *Lectures on Quasicrystals* Hippert F , Gratias D ed (Les Ulis : Les Editions de Physique) p549
- [16] Mukhopadhyay N K , Weatherly G C , Embury J D 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **315** 202
- [17] Amiya K , Nishiyama N , Inoue A , Masumoto T 1994 *Mater. Sci. Eng. A* **179—180** 692
- [18] Boyer R 1994. *Materials Properties Handbook : Titanium Alloys* Boyer R , Welsch G , Collings E W ed (Ohio : ASM International) p1
- [19] Hu C , Wang R , Ding D H 2000 *Rep. Prog. Phys.* **63** 1
- [20] Wollgarten M , Saka H 1997 *New Horiz. Quasicrystals : Research and Applications* Goldman A I , Sordelet D J , Thiel P A *et al* ed (Singapore : World Scientific) p320
- [21] Mikulla R , Stadler J , Krul F *et al* 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3163
- [22] Wu X F , Fan T Y , An D M 2000 *J. Comput. Mech.* **17** 34 (in Chinese) [吴祥法、范天佑、安冬梅 2000 计算力学学报 **17** 34]

Mechanical properties of the single-phase Ti-Zr-Ni quasicrystalline alloy at room-temperature^{*}

Qiang Jian-Bing¹⁾ Yu Zhi-Wei²⁾ Huang Huo-Gen¹⁾ Jiang Nan¹⁾ Dong Chuang^{1B)}

¹⁾ Department of Materials Engineering , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China)

²⁾ Institute of Metal and Technology , Dalian Maritime University , Dalian 116024 , China)

³⁾ State Key Laboratory for Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beams , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China)

(Received 13 October 2003 ; revised manuscript received 2 August 2004)

Abstract

At the composition of $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$, a single-phase cylindrical quasicrystalline alloy , 3 mm in diameter and 15 mm in length , can be fabricated by a copper-mold casting method. Its quasicrystalline nature and structural homogeneity were confirmed by x-ray diffraction and transmission electron microscopy. According to compression and indentation tests at room-temperature , the as-cast $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ quasicrystalline rod has a hardness of 5.5 GPa and a fracture strength of 542 MPa. In particular , the Young 's modulus (~ 43 GPa) of $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ quasicrystals is considerably low while they possess a high Poisson 's ratio (~ 0.48). Under monaxial compression , the $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ quasicrystalline alloy exhibits a highly elastic deformation capability of 1.25% . The cleavage fracture morphologies indicate a brittle fracture mechanism.

Keywords : quasicrystal , Ti-Zr-Ni alloy , cleavage fracture

PACC : 8170

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50271012).